

SÉRIE A N° 1392

N° D'ORDRE :

2257

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean CICHOCKI

1^{re} THÈSE. — DIFFUSION DES IONS POSITIFS DES SELS A TRAVERS
LE CUIVRE, L'ARGENT ET L'OR A HAUTE TEMPÉ-
RATURE. ANALYSE DES IONS ÉMIS A L'AIDE D'UN
SPECTROGRAPHE DE MASSE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **23 FEV 1933** 1933 devant la Commission d'examen

M ^{me} P. CURIE.....	<i>Président.</i>
MM. JEAN PERRIN.....	} <i>Examineurs.</i>
CH. MAUGUIN.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1933



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A N° 1392

N° D'ORDRE :

2257

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean CICHOCKI

1^{re} THÈSE. — DIFFUSION DES IONS POSITIFS DES SELS A TRAVERS
LE CUIVRE, L'ARGENT ET L'OR A HAUTE TEMPÉ-
RATURE. ANALYSE DES IONS ÉMIS A L'AIDE D'UN
SPECTROGRAPHE DE MASSE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1933 devant la Commission d'examen

M ^{me} P. CURIE.....	<i>Président.</i>
MM. JEAN PERRIN.....	} <i>Examineurs.</i>
CH. MAUGUIN.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

<i>Doyen</i>	G. MAURAIN, <i>Professeur</i> , Physique du globe.		
<i>Doyen honoraire</i>	M. MOLLIARD.		
<i>Profess. honoraires.</i>	{ H. LE CHATELIER.	EMILE PICARD.	
	{ H. LEBESGUE.	RÉMY PERRIER.	
	{ A. FERNBACH.	LÉON BRILLOUIN.	
	{ A. LEDUC.	A. DEREIMS.	
<i>Professeurs</i>	E. GOURSAT.....	Analyse supérieure et algèbre supér.	
	P. JANET.....	Electrotechnique générale.	
	F. WALLERANT.....	Minéralogie.	
	P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.	
	M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)	
	EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.	
	H. ABRAHAM.....	Physique.	
	M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.	
	E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.	
	GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.	
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.	
	L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.	
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.	
	G. URBAIN.....	Chimie générale.	
	L. MARCHIS.....	Aviation.	
	E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et théorie des transf.	
	A. COTTON.....	Physique générale.	
	J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.	
	CHARLES FABRY....	Physique.	
	R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.	
	P. PORTIER.....	Physiologie comparée.	
	CHARLES PÉREZ....	Zoologie.	
	E. BLAISE.....	Chimie organique.	
	P.-A. DANGEARD..	Botanique.	
	LÉON BERTRAND...	Géolog. structurale et géolog. appliquée.	
	E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.	
	G. JULIA.....	Calcul différentiel et calcul intégral.	
	PAUL MONTEL.....	Mécanique rationnelle.	
	V. AUGER.....	Chimie appliquée.	
	P. WINTREBERT..	Anatomie et histologie comparées.	
	O. DUBOSQ.....	Biologie maritime.	
	EUGÈNE BLOCH....	Physique théorique et phys. céleste.	
	N.....	Etude des combustibles.	
	L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.	
	HENRI VILLAT....	Mécanique des fluides et applications.	
	CH. JACOB.....	Géologie.	
	P. PASCAL.....	Chimie minérale.	
	Léon BRILLOUIN..	Théories physiques.	
	E. ESCLANGON....	Astronomie.	
	H. BENARD.....	Mécanique expérimentale des fluides.	
	C. MAUGUIN.....	Minéralogie.	
	L. BLARINGHEM..	Botanique.	
	A. GUILLIERMOND.	Botanique (P. C. N.).	
	A. DENJOY.....	Mathématiques générales.	
	A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).	
	H. BÉGHIN.....	Mécanique physique et expérimentale.	
	De BROGLIE.....	Théories physiques.	
E. PÉCHARD.....	Chimie (Ens. P.C.N.)	FOCH.....	Méc. exp. des fluides.
A. GUILLET.....	Physique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. N.).
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	VILLEY.....	Méc. phys. et expér.
A. MICHEL-LEVY.....	Pétrographie.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
H. MOUTON.....	Chimie physique.	FREUNDLER.....	Chimie (P. C. N.).
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	PRENANT.....	Zoologie.
M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.	P. JOB.....	Chimie générale.
ROBERT-LÉVY....	Zoologie.	CHRETIEN.....	Optique appliquée.
A. DEBIERNE....	Radioactivité.	G. BOHN.....	Zoologie (P. C. N.).
E. DARMOIS.....	Physique.	R. COMBES.....	Sc. Natur. (P. C. N.).
G. BRUHAT.....	Physique.	GARNIER.....	Mécan. Rationnelle.
F. PICARD.....	Zool. (Év. êtres org.)	PERES.....	Mécan. des fluides.
L. JOLEAUD.....	Paléontologie.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
M. FRECHET....	Calcul des probab. et phys. math.	TOUSSAINT.....	Techn. aéronautique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organ.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. N.).



R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN



Secrétaire..... A. PACAUD
Secrétaire honoraire... D. TOMBECK

A Monsieur le Professeur JEAN PERRIN
Membre de l'Institut

Hommage respectueux et reconnaissant.

A MES PARENTS

A Monsieur THADÉE PECZALSKI

Professeur à l'Université de Poznań

DIFFUSION DES IONS POSITIFS DES SELS A TRAVERS LE CUIVRE, L'ARGENT ET L'OR A HAUTE TEMPÉRATURE

ANALYSE DES IONS ÉMIS
A L'AIDE D'UN SPECTROGRAPHE DE MASSE

PAR JEAN CICHOCKI

I

Introduction.

Ce travail est la continuation de l'étude sur la diffusion des ions positifs des sels à travers le cuivre et leur analyse par un spectrographe de masse ⁽¹⁾. L'origine de ces recherches remonte aux travaux de M. Peczalski ⁽²⁾, qui étudia l'action des sels sur les métaux à haute température. Les résultats observés, comme l'augmentation de volume, la cémentation, changement de la résistance électrique et mécanique, phénomènes dûs aux modifications de la structure métallique, furent interprétés par lui par l'action des vapeurs des sels sur les métaux. A la suite de ces recher-

⁽¹⁾ J. CICHOCKI. *Journal de Physique et le Radium*, t. III, p. 478, 1932.

⁽²⁾ THADÉE PECZALSKI. *C. R.*, 181 (1925), p. 463; 182 (1926), p. 516 et 184 (1927), p. 1159.

ches ⁽¹⁾ on a constaté, que le rôle des ions positifs des sels dans ces phénomènes est très important. Les moyens matériels du laboratoire de Physique Théorique ne permirent pas de continuer les expériences à Poznań. J'ai pu les poursuivre au laboratoire de Chimie-Physique à Paris. Dans la note publiée ⁽²⁾ on trouve une courte description de l'appareil et des résultats obtenus avec le cuivre en présence des sels : LiCl, NaCl, KCl, MgCl², CuCl², SrCl², BaCl², NiCl² et AlCl³.

L'émission positive des métaux a été étudiée spécialement ces dernières années. Les expériences faites avec les métaux chimiquement purs ont montré, que les métaux émettent en général des ions positifs alcalins à une température peu élevée et aussi des ions du métal étudié, quand on s'approche de leur point de fusion.

Pour le tungstène par exemple Hüttemann ⁽³⁾ trouve à $T = 1270^{\circ} \text{K}$. les ions H, H², O₂¹⁶ et W⁺. Smyth ⁽⁴⁾ trouve à $T = 1600^{\circ}\text{-}2000^{\circ} \text{K}$. les ions Na, K³⁹, K⁴¹, Al et au-dessus de ces températures W⁺. Murawkin ⁽⁵⁾ trouve H, Ca⁺⁺, Na, Mg²⁴, un ion avec le poids atomique 38, K³⁹, K⁴¹, Na² et W⁺. Wahlin ⁽⁶⁾ ne trouve que W⁺.

Pour le platine : Hüttemann ⁽⁷⁾ trouve H, H², Pt et un ion avec le poids atomique 30. Barton, Harnwell, Kunsman ⁽⁸⁾ ont trouvé Na et K. Wahlin ⁽⁹⁾ ne trouve que des ions alcalins. Murawkin ⁽¹⁰⁾ trouve en travaillant avec une électrode en platine fraîche à $T = 1330^{\circ} \text{K}$. : H, O¹⁶, Na, Mg²⁴, O₂¹⁶, K³⁹,

⁽¹⁾ T. PECZALSKI et J. CICHOCKI. *C. R.*, **188** (1929), p. 699.

⁽²⁾ *Journal de Physique* cité plus haut.

⁽³⁾ W. HÜTTEMANN. *Ann. der Phys.*, **52**, 860, 1917.

⁽⁴⁾ L. P. SMYTH. *Phys. Rev.*, **35**, 381, 1930.

⁽⁵⁾ H. MURAWKIN. *Ann. der Phys.*, t. VIII (1931), pp. 203, 353 et 385.

⁽⁶⁾ H. B. WAHLIN. *Phys. Rev.*, **35**, 31, 1930.

⁽⁷⁾ W. H. HÜTTEMANN. *Ann. der Phys.*, **52**, 816, 1917.

⁽⁸⁾ H. BARTON, HARNWELL and C. H. KUNSMAN. *Phys. Rev.*, **27**, 739, 1926.

⁽⁹⁾ H. B. WAHLIN. *Nature*, **123**, 412, 1929.

⁽¹⁰⁾ *Loc cit.*

Fe^{56} et Zn^{68} , il ne trouve pas Pt. Mais l'ion Pt apparaît, s'il prend une électrode en platine recouverte électrolytiquement d'une couche de Cu. Il suppose, que c'est l'alliage Pt + Cu, qui est la source des ions Pt.

Pour le cuivre : Wahlin ⁽¹⁾ ne trouve que des ions alcalins, mais au voisinage du point de fusion il ⁽²⁾ trouve Cu^+ . Murawkin ⁽³⁾ trouve à $T = 1650^\circ \text{K.}$, donc environ 300° au-dessus du point de fusion, les ions H^2 , Na et Cu.

L'émission positive des métaux : Fe, Ni, Cu, Rh, Nb, Pt, U et Th a été étudiée par L. Barnes ⁽⁴⁾. Il trouve à haute température les ions de ces métaux pour le Fe, Ni, Cu, Rh et Nb. A des températures basses il trouve des ions alcalins pour les métaux étudiés. Dans le cas de Nb il trouve aussi un ion de poids atomique $A = 109$, qu'il explique par un ion complexe NbO avec $A = 93 + 16 = 109$.

On voit, que les résultats obtenus par divers auteurs sont différents. Ceci dépend de la pureté des métaux étudiés, de leur traitement précédent (dégazé ou frais), et aussi de la sensibilité des instruments enregistreurs, qui mesurent les courants ioniques.

Les uns emploient des électromètres, Murawkin emploie un galvanomètre de sensibilité 5×10^{-11} ampères, Barnes travaille avec un dispositif amplificateur de sensibilité 10^{-16} ampères.

II

Partie expérimentale.

1. Le spectrographe de masse. — Le spectrographe employé est un spectrographe magnétique, type Dempster,

⁽¹⁾ H. B. WAHLIN. *Phys. Rev.*, **38**, 1074, 1931.

⁽²⁾ *Loc. cit.*

⁽³⁾ *Loc. cit.*

⁽⁴⁾ LE ROY L. BARNES. *Phys. Rev.*, **42**, 487, 1932.

perfectionné par Murawkin ⁽¹⁾, qui a calculé la disposition optimum des fentes et le rayon le plus probable de la trajectoire des ions correspondant à cette disposition.

On voit sur la figure 1 l'appareil, à gauche l'ensemble, à droite les détails. Sur les pôles P de l'électroaimant (type Weiss) repose un tube en cuivre de 7 cm. de diamètre, isolé

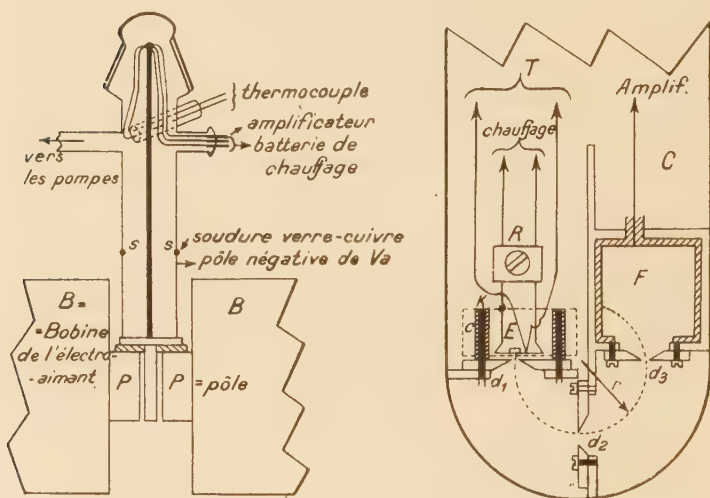


Fig. 1. — Le spectrographe de masse.

de l'électroaimant par du quartz. Son extrémité inférieure se prolonge dans l'entrefer de l'électroaimant sous la forme d'une boîte plate, dont les faces sont à 1 mm. des pôles. La distance des pôles est 14 mm. A l'intérieur de cette boîte on introduit la partie représentée à droite de la figure 1. Elle s'y place de telle façon, que le centre du cercle r décrit par les ions coïncide avec l'axe des pôles. Au cylindre en cuivre est soudé un cylindre en verre de même diamètre, qui se termine par

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

un bouchon rodé de dimensions appropriées (¹). Trois tubulures latérales servent au passage des conducteurs métalliques et à la communication avec les pompes.

Sur une plaque en cuivre C sont centrées sur le cercle $r = 14$ mm. les fentes $d_1 = d_3 = 1$ mm. La fente $d_2 = 2$ mm. est placée excentriquement. Les bords des fentes sont mobiles et peuvent être fixés par des vis. Les vis de la première fente sont prolongées, comme l'indique la figure. Sur ces prolongements repose une toile de cuivre c, isolée des vis par des tubes en quartz. Cette toile entoure entièrement l'électrode E à une hauteur de 15 mm., elle est reliée en K à l'électrode E. Elle est également isolée de la plaque C et de la fente d_1 par des plaques en quartz. Son rôle est de concentrer le champ électrique accélérateur V_a entre l'électrode E et la fente d_1 . La distance E — d_1 est de 1 mm. Le pôle négatif de V_a est sur la plaque C et par conséquent sur la fente d_1 , le pôle positif est sur l'électrode E, qui est comme le thermocouple T isolée de la plaque C par du quartz. Les ions émis par E tombent après le passage des trois fentes d_1 , d_2 et d_3 sur l'électrode F, isolée par du quartz de C. F, qui a la forme d'une boîte ouverte, est reliée à l'amplificateur A. Les conducteurs E, T et F isolés de C se terminent à la partie supérieure de la plaque C par des contacts à vis.

Cette partie de C vient se placer à la hauteur du bouchon rodé; on y établit les jonctions avec les conducteurs passant à l'extérieur par des soudures dans le verre. Le matériel métallique employé dans la construction n'est que de cuivre, sauf l'électrode E et le thermocouple T.

2. L'électrode, la feuille et le thermocouple. — L'électrode E est composée d'une feuille de platine de 0 mm. 015 d'épaisseur, de 10 mm. environ de longueur et de 4 mm. de

(¹) La soudure cuivre-verre (s) et le bouchon rodé furent exécutés par la Compagnie Générale de Radiologie de Paris.

largeur, formant un cadre comme le montre la figure 2 (3). Le trou T sert pour fixer le thermocouple. Elle est soudée aux deux extrémités aplatiees de fils de platine figure 2 (2). Les fils de platine de 1 mm. de diamètre sont de 25 mm. de longueur et sont soudés aux fils de cuivre de 50 mm. de longueur ; ils se terminent par deux crochets, qui servent à leur fixation par vis aux conducteurs fixes sur la plaque C.

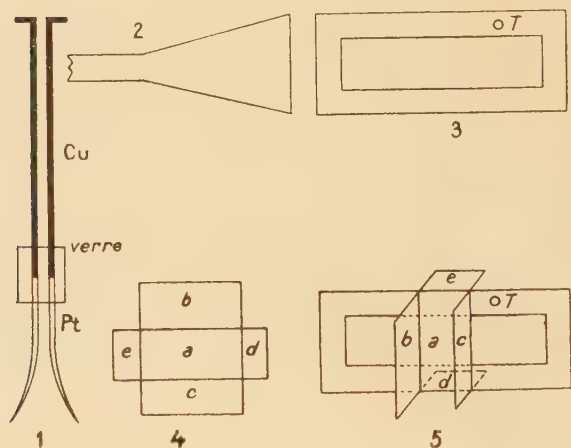


Fig. 2. — L'électrode et la feuille.

Les soudures Pt-Cu sont placées dans une couche de verre de 4 mm. d'épaisseur. L'ensemble est représenté sur la figure 2 (1). Il est fixé sur la plaque C à l'aide d'une vis et d'une plaque en cuivre R (fig. 1). De cette façon on assure une position invariable de l'électrode E par rapport à la fente d_1 .

La feuille métallique, Cu, Ag ou Au d'épaisseur de 0 mm. 05, forme une enveloppe comme le montre la figure 2 (4). Les dimensions sont telles, qu'elle s'ajuste sur l'électrode en platine, fig. 2 (5).

Le sel est placé sur la partie (a) de la feuille et enfermé par les parties (b) et (c). L'enveloppe avec le sel est fixée sur l'électrode de platine par les bords (d) et (e), rabattus en sens inverse, face à la fente d_1 . Les bords (d) et (e) recouvrent entièrement le platine.

Avec un courant de chauffage ne dépassant pas 5 ampères on arrive à $T = 1300^\circ \text{ K}$. La température est mesurée près de la feuille dans le trou T. Le thermocouple se compose de deux fils Pt et Pt + 10 0/0 Ir de 0 mm. 1 de diamètre. Ils sont tordus ensemble sur une longueur de 3 mm. environ, ce double fil forme un crochet, qui est engagé dans le trou T. Les autres extrémités de ces fils se trouvent sous le bouchon rodé, soit environ à 500 mm. du point de mesure. Ici ils se terminent par des petites bobines, qui servent comme réserves. Après chaque expérience les extrémités inférieures des fils au point T, sur l'électrode, sont détruites, on coupe alors 5 mm. de longueur et on les tire vers le bas en déroulant les bobines de réserve. La température sous le bouchon est égale à la température ambiante à cause de la grande masse de cuivre de l'appareil et à cause de la grande distance électrode-bouchon. Le thermocouple est étalonné sous pression atmosphérique avec des corps à point de fusion connu, dans l'intervalle de 400° à 1200° K .

3. — L'électroaimant et le champ magnétique. L'électroaimant employé est du type Weiss à refroidissement par eau. Les deux bobines d'excitation B (fig. 1) portent chacune 210 tours en tube de cuivre de 8 mm. de diamètre extérieur et 4 mm. intérieur. Il peut ainsi supporter sans difficulté un courant d'excitation allant jusqu'à 100 ampères. A cause de la durée de chaque expérience (de 2 à 3 heures en moyenne) je me suis borné à 30 ampères au maximum, car la batterie d'accumulateurs employée avait une capacité de 120 ampères-heure environ.

La tension de la batterie est $V = 12$ volts. Pour changer

d'une façon continue l'intensité du courant d'excitation de 0 à 30 ampères, on a utilisé 5 résistances variables. Les valeurs maxima sont : $R_1 = 100$; $R_2 = 24$; $R_3 = R_4 = 10$ et $R_5 = 0,3$ ohms. Elles sont mises convenablement en série et en parallèle. Un commutateur sert pour changer la direction du courant d'excitation.

Les expériences ont été faites en utilisant la branche ascendante ABC et la branche descendante CDE de la courbe

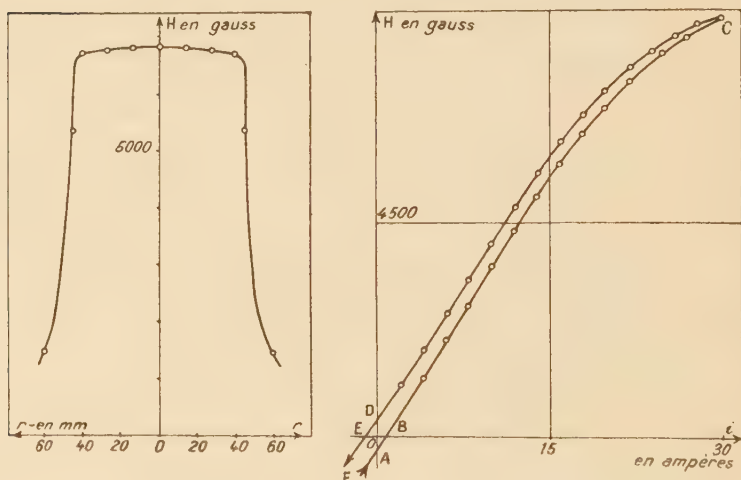


Fig. 3. — Le champ magnétique.

d'hystérésis, figure 3. Le champ H était dirigé dans le sens, qui provoque une déviation des ions positifs vers l'électrode F reliée à l'amplificateur, figure 1. Pour être toujours dans les mêmes conditions d'hystérésis, on parcourait à vide avant chaque expérience la courbe entière de A par BCDEF en revenant à A. A partir de A on commençait l'expérience sans s'arrêter. En arrivant à $i = 0$ correspondant à D et A on changeait la direction du courant i par un commutateur.

L'électroaimant est étalonné à l'aide d'un fluxmètre et d'une spirale de bismuth de Hartmann et Braun. Les petits

cercles sur la figure 3, marquent les résultats de l'étalonnage. Les corrections de la courbe d'hystérésis employée pour le calcul des spectrogrammes sont obtenus en se basant sur les données des expériences. La valeur maximum de H atteint 8 760 gauss.

A gauche de la figure 3, on voit la courbe donnant H en fonction de r (distance à l'axe des pôles) pour $i = \text{const.}$ Le rayon moyen des fentes étant $r = 15$ mm. on aperçoit, que la variation de H dans l'intervalle $r = 14$ à $r = 16$ mm. est négligeable. Le diamètre des pôles de l'électroaimant est 90 mm.

4. L'amplificateur. - Le principe de l'amplificateur est en général celui d'un galvanomètre compensé, branché au circuit de plaque d'une triode. Dans notre cas, comme on avait ici affaire à des courants ioniques extrêmement faibles (10^{-10} — 10^{-11} ampères), on a choisi une bigrille (¹). C'est une bigrille à corne nr. 90. La plaque P, la première grille g_1 et le filament de chauffage sont connectés au socle en bas, la deuxième grille g_2 , placée entre la plaque P et la grille g_1 , est reliée à l'électrode F (fig. 1) et passe par un contact spécial à la partie supérieure de l'ampoule. La plaque P est reliée au pôle négatif $V_p = -48$ volts, g_2 est reliée à la même batterie, à $V_g = -30$ volts, le pôle positif de la batterie est mis à la terre. Le filament est chauffé par une batterie de 3,8 volts. La grille g_1 est portée à $V = +11,6$ volts et dans son circuit est branché le galvanomètre compensé G. La grille g_2 communique à V_g par un interrupteur spécial K et une résistance parallèle à celui-ci $R = 10^7$ ohms.

Avec les potentiels appliqués cités la caractéristique de la bigrille donne pour une variation de $V_g = 10^{-3}$ volts une

(¹) Qu'il me soit permis de remercier ici M. Ponte de la Société Radiotechnique, qui a bien voulu m'en choisir une qui présentait un isolement parfait.

variation de l'intensité du courant dans le circuit de la grille g_1 égale à $5,31 \times 10^{-8}$ ampères.

On a donné à la plaque P un potentiel négatif élevé, pour capter les ions positifs, qui peuvent apparaître dans la valve par dégagement des gaz et qui perturberaient les mesures.

Le galvanomètre G est compensé. Dans le cas d'une variation de l'intensité du courant dans le circuit de la grille g_1 égale à $5,31 \times 10^{-8}$ ampères passe par le galvanomètre un courant de déviation égal à $3,66 \times 10^{-8}$ ampères (déterminé par les valeurs des résistances utilisées pour la compensation). La sensibilité du galvanomètre est 1×10^{-8} ampères.

Une chute de potentiel sur la résistance $R = 10^7$ ohms due à un courant ionique d'intensité 10^{-10} ampères peut provoquer sur la grille g_2 aussi une variation de potentiel V_g égale à 10^{-3} volts. C'est-à-dire, qu'un courant ionique de cette intensité (10^{-10} ampères) provoque dans le galvanomètre un courant d'intensité égale à $3,66 \times 10^{-8} = 366 \times 10^{-10}$ ampères. L'amplification est donc 366.

A 1 mm. de déviation du spot de galvanomètre correspond dans ces conditions un courant ionique (parvenant à l'électrode F reliée à la grille g_2) d'intensité égale à $2,73 \times 10^{-11}$ ampères. La sensibilité de ce dispositif amplificateur est donc $2,7 \times 10^{-11}$.

On effectue la mesure de l'intensité du courant ionique parvenant à la grille g_2 (une raie) en observant la déviation du spot de galvanomètre au moment, où on ouvre l'interrupteur K. Le spot dévie en cas d'une raie.

Il faut dire ici, que le spot n'est pas fixe sur l'échelle, mais qu'il a un mouvement lent et inverse de la déviation dû aux raies. Ce mouvement, qui résulte de l'abaissement du potentiel de la batterie de chauffage de filament, a une vitesse de quelques mm. par minute. Il est donc négligeable pendant la mesure des raies, qui s'effectue pendant une seconde environ. La bigrille, le conducteur F — grille g_2 , la résistance R et l'interrupteur K sont blindés.

5. **Les pompes et le vide.** — L'ensemble de pompes se compose d'une pompe à palettes dans l'huile, qui sert comme pompe primaire et permet d'atteindre une pression de 10^{-4} mm. Hg et de deux pompes à vapeur de mercure. Le tube en verre passant par un piège à air liquide et reliant l'appareil aux pompes est de 30 mm. de diamètre et environ 120 cm. de longueur. Entre les pompes à vapeur de mercure séparées de la pompe primaire par un robinet, se trouve une capacité de 2 litres environ, munie d'un manomètre raccourci. Pendant l'expérience, les pompes à vapeur de mercure travaillent seules, celle à deux étages étant placée devant l'autre, qui est à un seul étage et à grande vitesse d'aspiration.

En essayant entre deux électrodes planes de Al à une distance de 1,5 cm. environ avec une tension de 40 kilovolts environ le vide obtenu on n'aperçoit aucune décharge. Comme indicateur de vide pendant l'expérience servait l'indication du thermocouple, car pour une intensité donnée de courant de chauffage de l'électrode E, à la pression de la pompe primaire (10^{-4} mm. Hg), correspond une certaine température. En mettant en marche les pompes à vapeur de mercure, la température devient quatre fois plus haute. Le vide pendant les expériences était de l'ordre de 10^{-5} mm. Hg.

6. **Schéma électrique du spectrographe de masse.** — La figure 4 nous montre le schéma général électrique. Sur la plaque en cuivre C, qui est reliée au pôle négatif d'une batterie V_a composée de petits éléments d'accumulateurs, sont disposées les trois fentes d_1 , d_2 et d_3 . L'électrode E est chauffée par une batterie $V_1 = 6$ volts.

Dans ce circuit se trouve une résistance variable R_1 de 1 à 6 ohms, un ampèremètre A_c et un interrupteur K_1 . Le milieu du potentiomètre $P_1 = 20$ ohms est mis à la terre. La température est mesurée à l'aide d'un microampèremètre T. Sur l'électrode E, qui est mise à la terre par l'intermédiaire du potentiomètre P_1 , on a le potentiel $+ V_a$ par rapport à la

fente d_1 , parce que le pôle positif de V_a est relié également à la terre à travers le voltmètre V_a de résistance 10 000 ohms environ, l'interrupteur K_2 étant fermé, et à travers les résistances $R_2 + R_3 + R_4$. Pour concentrer le champ électrique entre l'électrode E et la fente d_1 , l'électrode est reliée et entourée de côtés par la toile en cuivre c . Derrière la fente

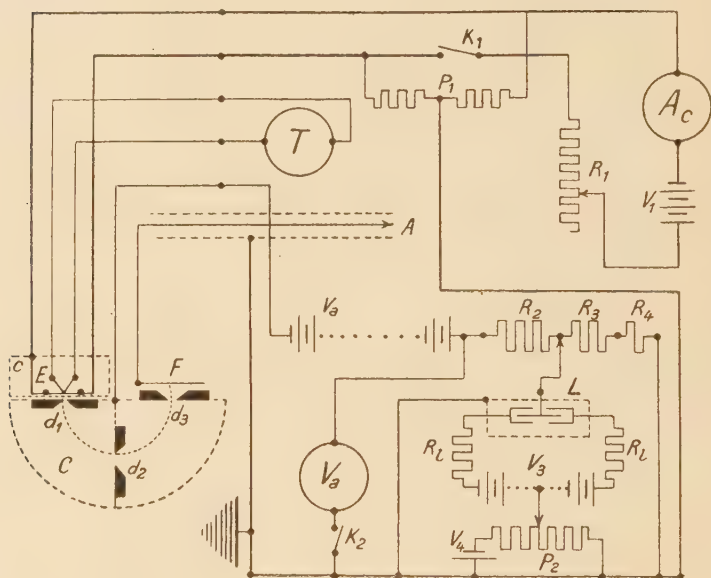


Fig. 4. — Schéma électrique du spectrographe de masse.

d_3 se trouve l'électrode F, reliée à l'amplificateur A. Le conducteur (F — A) est protégé électrostatiquement.

L'intensité du courant total d'émission est mesurée à l'aide d'un électromètre de Lindemann L. Le potentiel V_3 arrive aux quadrants par les résistances protectrices $R_l = 10^6$ ohms. La batterie $V_4 = 3$ volts et le potentiomètre $P_2 = 150$ ohms servent à la mise au zéro de l'aiguille de l'électromètre. L est protégé électrostatiquement. Sa sensibilité est de 10^{-2} volts par déviation de 1 mm. observé au microscope. Les résis-

tances $R_2 = 10^6$; $R_3 = 10^5$ et $R_4 = 10^4$ ohms servent à mesurer des différents intervalles de l'intensité du courant total d'émission correspondantes respectivement à 10^{-8} , 10^{-7} et 10^{-6} ampères par 1 mm. de déviation. L'aiguille de l'électromètre L est mise à la terre aussitôt après avoir effectué la mesure et l'interrupteur K_2 est fermé. Pendant la mesure, on ouvre l'interrupteur K_2 et branche l'aiguille sur les résistances. Cette précaution est nécessaire, parce qu'il peut arriver, que l'électrode E fonde ou se rompe à cause de formation d'un alliage de la feuille métallique avec le platine, ce qui réduit sensiblement sa résistance mécanique à haute température. Dans ce cas un contact peut se produire entre la feuille et les bords de la fente d_1 et toute la différence de V_a serait appliquée sur l'aiguille de l'électromètre L, ce qui détruirait l'instrument. Le voltmètre V_a indique tout de suite un accident de ce genre. Pour mesurer la différence de potentiel appliqué V_a , on ferme l'interrupteur K_2 et on met le pôle positif de la batterie également à la terre. Le voltmètre V_a indique alors le potentiel appliqué.

7. Préparation et description d'une expérience. — Après chaque expérience on nettoie le système des fentes (surtout au voisinage de la fente d_1) au papier d'émeri. On enlève ainsi la couche métallique qui s'est formée sur les parois et qui est due à la vaporisation du métal de la feuille. Les débris de l'électrode et la feuille sont conservés dans un petit tube en verre, où on fait le vide avec la pompe primaire et qu'on ferme au chalumeau. On prépare une nouvelle électrode en platine, on la soude aux extrémités aplaties des fils de support en platine (la soudure est faite dans la flamme de chalumeau avec un léger coup d'un petit marteau), on remplit la feuille métallique préparée avec du sel à essayer et on la fixe sur l'électrode. Le thermocouple réparé est mis en contact avec l'électrode au voisinage de la feuille. On essaie l'isolement avec un voltage élevé et après l'examen favorable

on place la plaque C à l'intérieur du spectrographe de masse (fig. 1 à gauche). On établit les connexions et on ferme le bouchon, en le chauffant avec un chalumeau, parce qu'on emploie de la picéine, qui a une pression de vapeur négligeable à la température ordinaire.

Pendant toute la préparation on fait attention de ne pas graisser l'appareil on travaille avec la pince et les doigts gantés de caoutchouc. Ces précautions sont nécessaires pour obtenir un vide élevé. Quand la picéine est refroidie, on met la pompe primaire en marche et après avoir atteint un vide de 10^{-1} mm. Hg, on chauffe au chalumeau pendant quelques minutes la partie plate du spectrographe de masse à 100° - 150° C., pour dégazer le système de fentes.

Ensuite on ferme le robinet, qui sépare la pompe primaire des pompes à vapeur de mercure et on laisse l'appareil sous cette pression pendant la nuit. Le lendemain on met de l'air liquide au piège, qui se trouve entre l'appareil et les pompes, on met en marche les pompes à vapeur de mercure et l'amplificateur, et on commence le parcours à vide de la courbe d'hystérésis (durée environ une heure). Pendant ce temps on augmente progressivement la sensibilité du galvanomètre, en augmentant la résistance mise en parallèle. La vitesse du mouvement continu du spot diminue de plus en plus et atteint dans ce temps son équilibre, soit quelques millimètres par minute.

Quand on arrive au point F en parcourant la courbe d'hystérésis, on commence à chauffer l'électrode avec la feuille métallique en augmentant lentement le courant de chauffage pour atteindre $T =$ environ 900° K au début des mesures, au point A de la courbe d'hystérésis. Maintenant on observe le courant d'émission totale et on règle la température de façon à avoir l'intensité de ce courant égale à 10^{-7} ampères environ.

On relève les spectrogrammes, en maintenant constant le potentiel accélérateur V_a et en faisant varier le champ

magnétique de 100 gauss en 100 gauss environ. A chaque valeur de H on ouvre l'interrupteur K , parallèle à la résistance $R = 10^7$ ohms, de la grille g_2 de l'amplificateur et on observe, si le spot ne dévie pas, indiquant une raie. S'il y a une déviation, on diminue à 50 gauss environ les intervalles de progression de H et on note : le champ magnétique H , la déviation du spot, l'intensité totale du courant d'émission, la température T , le courant de chauffage de l'électrode E et le temps t .

Ainsi on parcourt la branche ascendante ABC et la branche descendante CDE de la courbe d'hystérésis, ce qui dure en moyenne deux heures. Après ce temps l'émission de l'électrode est déjà trop faible, pour qu'on puisse faire une nouvelle série avec la même feuille. Pour maintenir l'émission totale à 10^{-7} ampères environ, on élève de plus en plus la température et on arrive bientôt au point de fusion de la feuille; à ce moment se forme un alliage Pt — métal de la feuille et l'électrode peut se briser, sa résistance mécanique diminuant beaucoup. Ceci arrive souvent.

On finit donc en arrêtant l'amplificateur et les pompes à vapeur de mercure, et on parcourt la courbe d'hystérésis à la fin, c'est-à-dire jusqu'à A . Quand les pompes sont refroidies, on laisse entrer de l'air sec dans l'appareil, on chauffe le bouchon scellé à la picéine, on ouvre l'appareil, retire la plaque C et renouvelle l'électrode E avec la feuille remplie du sel.

8. Les métaux et les sels employés. — Les métaux employés : Pt , Ag , Au et Cu proviennent de la Société Schuchardt, leur pureté est :

Le platine est spectroscopiquement pur.

L'or a une pureté de 99,96 à 99,99 o/o.

L'argent est de 99,95 o/o.

Le cuivre est de 99,9 o/o.

Les sels $LiCl$, $NaCl$, KCl , $MgCl^2$, $CuCl^2$, $SrCl^2$, $BaCl^2$,

NiCl^2 et AlCl^3 sont livrés par la Société Rhône-Poulenc. Leur pureté était satisfaisante, néanmoins on a quelquefois constaté des impuretés de Ca dans le NaCl, dans les autres sels des impuretés de Na.

III

Les spectrogrammes et les résultats obtenus.

1. — Les ions émis par la feuille remplie de sel subissent pendant leur parcours de l'électrode à la fente d_1 une accélération due au potentiel accélérateur appliqué V_a . Après le passage de la fente d_1 leur énergie serait donc égale à $V_a \times e$, où e est la charge élémentaire, nous supposons, que les ions émis sont monovalents.

Mais s'il existe un obstacle au passage des ions ou une cause retardatrice, leur énergie sera $V_a.e - \varphi.e$, où $\varphi.e$ représente la perte d'énergie.

Les ions ont donc en général à partir de la fente d_1 l'énergie cinétique :

$$\frac{1}{2} mv^2 = e(V - \varphi) = e.V' \quad (1)$$

où :

$$V' = V_a - \varphi \quad (2)$$

est le potentiel accélérateur effectif, m la masse et v la vitesse de l'ion.

Il est connu, qu'une particule de masse m et de charge électrique e , qui se meut avec une vitesse v perpendiculairement à un champ magnétique d'intensité H , décrit un cercle de rayons r :

$$r = \frac{mv}{H.e} \quad (3)$$

Dans le cas de l'appareil utilisé nous avons toute une série des orbites possibles, limitée par les trois fentes d_1 , d_2 et d_3 ,

car la fente d_1 , qui limite le faisceau des ions, a une certaine largeur et en plus le faisceau des ions sera en général divergent. Prenons des ions de masse m et supposons v et H de telle valeur, que les ions décrivent des cercles, qui passent par les trois fentes. Si nous faisons dans ce cas varier le champ magnétique et si nous enregistrons l'intensité du courant ionique parvenant à l'électrode E' (fig. 1), nous obtenons pour cette intensité une courbe, qui aura un maximum. A ce maximum correspond une trajectoire de rayon r , qui est la plus probable de toutes les trajectoires possibles de faisceau ionique (masse des ions $= m$) limité par les fentes. Le rayon correspondant nous appellerons le rayon le plus probable. Dans le cas de la disposition particulière des fentes Murawkin ⁽¹⁾ a calculé le rayon le plus probable. Pour l'appareil utilisé ici avec les dimensions adoptées pour le système de fentes $r = 1,50$ cm. Cette valeur théorique de r se vérifie bien par les expériences, comme on verra plus loin. Sous r nous désignerons donc dans la suite toujours le rayon le plus probable.

Remplaçons dans (3) v par sa valeur tirée de (1). Nous obtenons l'équation (4) reliant entre eux : H , r , m et V' .

$$r = \frac{m}{H \cdot e} \sqrt{\frac{2eV'}{m}} = \frac{1}{H} \sqrt{\frac{2m}{e}} \cdot V' \quad (4)$$

posons :

$$m = A \cdot m_H,$$

ou A est le poids atomique de l'ion et m_H la masse de l'atome d'hydrogène, on obtient :

$$H = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{2m_H}{e}} \cdot \sqrt{V' \cdot A} \quad (5)$$

pour les ions monovalents et

$$H = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{2m_H}{e}} \cdot \sqrt{V' \cdot \frac{A}{2}} \quad (5')$$

(1) *Loc. cit.*

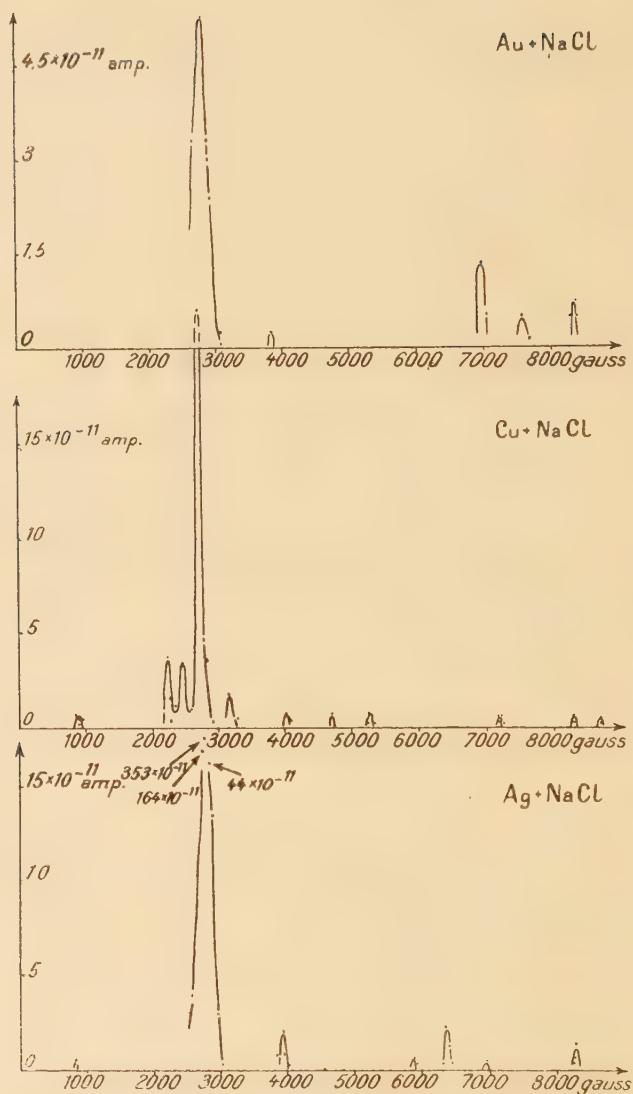


Fig. 5. — Spectrogrammes de Au, Cu et Ag, avec NaCl.

TABLEAU I

Résultats numériques des spectrogrammes de la fig. 5.

Au + NaCl; T = 1 200° K; $V_a = 40,3$ pour les raies 1 et 2; pour 3, 4, 5, $V_a = 33,5$ volts				
raie nr.	H	A	φ	ion correspondant
1	2 815	23	+ 3,1 volts	Na
2	3 860	46	+ 5,4	Na ²
3	6 960	197 (195,2)	+ 7,0 (6,7)	Au, (Pt)
4	7 570	220 (218,2)	+ 5,4 (5,2)	AuNa, (PtNa)
5	8 360	266 (243)	+ 5,2 (2,5)	AuNa ³ , (AuNa ²)
Cu + NaCl; T = 1 100°-1 200° K; $V_a = 40,8$ volts				
raie nr.	H	A	φ	ion correspondant
1	900	2	- 2,8 volts	H ²
2	2 250	16	+ 6,7	O ₁₆
3	2 480	18	+ 3,9	H ² O (O ₁₈ ?)
4	2 750	23	+ 5,3	Na
5	3 120	32 (35,5 ?)	+ 8,0 (11,2 ?)	O ₁₆ ² (Cl ?)
6	4 040	46	+ 2,5	Na ²
7	4 720	63,6	+ 3,2	Cu
8	5 330	86,6	+ 5,4	CuNa
9	7 400	150,2 (173,2)	+ 1,5 (6,5)	Cu ² Na, (Cu ² Na ²)
10	8 300	195,2	+ 2,7	Pt
11	8 720	218,2 (258,8)	+ 3,2 (9,1)	PtNa, (PtCu)
Ag + NaCl; T = 1 250° K; $V_a = 41,8$ volts				
raie nr.	H	A	φ	ion correspondant
1	825	2	+ 5,1 volts	H ²
2	2 790	23	+ 5,3	Na
3	3 950	46	+ 5,2	Na ²
4	5 840	107,9	+ 7,7	Ag
5	6 340	130,9	+ 8,7	AgNa
6	6 980	153,9	+ 7,7	AgNa ²
7	8 310	215,8 (218,2)	+ 7,2 (7,3)	Ag ² , (PtNa)

pour les ions bivalents.

Le facteur $\frac{1}{r} \sqrt{\frac{2m_H}{e}}$ est une constante de l'appareil, posons :

$$\frac{1}{r} \sqrt{\frac{2m_H}{e}} = K \quad (6)$$

et nous obtenons finalement :

$$H = K\sqrt{V' \cdot A} = K\sqrt{(V_a - \varphi)A} \quad (7)$$

l'équation, qui nous donne la relation entre H , V' et A .

C'est cette équation qui a servi pour le dépouillement des spectrogrammes. La valeur numérique de K est en exprimant H en gauss, V en volts et prenant $r = 1,5$ cm.

$$K = \text{const.} = 96,3. \quad (8)$$

A titre d'exemple la figure 5 reproduit des spectrogrammes obtenus avec des feuilles de Au, Cu et Ag remplies avec du NaCl. En abscisses on a porté l'intensité du champ magnétique en gauss, et en ordonnées, l'intensité des courants ioniques parvenant à l'électrode F reliée à l'amplificateur A (raies des ions), en 10^{-11} ampères.

En appliquant à chaque raie l'équation (7) avec la valeur de H correspondante au maximum de la raie et $V' = V_a - \varphi$, on trouve A . Si on pose $\varphi = 0$, on obtient pour A des poids atomiques, qui diffèrent de 5 à 10 unités d'un poids atomique d'un ion du sel, du métal de la feuille ou d'un ion complexe, combinaison du métal du sel avec le métal de la feuille. Si on pose $\varphi = 5$ volts, on obtient pour A des poids atomiques voisins des poids atomiques A des ions possibles, on connaît les éléments, qui constituent la source des ions émis. On verra plus loin, comment on définit expérimentalement la valeur de φ , qui est de cet ordre de grandeur (environ 5 volts), indépendamment de la constante de l'appareil.

La valeur de A trouvée ainsi d'après (7) est donc en général peu différente d'un poids atomique simple ou complexe.

Dans les spectrogrammes (fig. 5) on a les éléments : Pt, Au, Na, Cl ou Pt, Cu, Na, Cl ou Pt, Ag, Na, Cl respectivement. On constate en plus quelquefois l'hydrogène et l'oxygène, comme aussi de l'eau. Dans le cas du cuivre par exemple, on a une raie $A = 18$, qui correspond peut-être à O_{18}^+ ou bien à H^2O . La raie H^2 , quelquefois aussi H , n'apparaît qu'au commencement de l'expérience. Quand on revient après deux heures de chauffage dans la même région de l'intensité du champ magnétique sur la branche descendante, l'hydrogène a déjà disparu, de même la raie $A = 18$. La raie $A = 16$, qui correspond à O_{16}^+ , subsiste toujours dans le cas du cuivre, on doit donc conclure, que l'ion $A = 18$ appartient à H^2O .

En ce qui concerne la raie $A = 32$, on pourrait l'interpréter aussi bien avec $A = 35,5$, correspondant à Cl^+ . Mais d'autre part, cette raie n'apparaît pas dans les expériences avec Au et Ag en présence de sel, où il y a toujours du Cl, on conclut, qu'elle est bien $A = 32$ correspondant à O_{16}^2 .

Inversement, ayant, à l'aide de la valeur de φ adoptée, repéré A on prend pour A la valeur théorique exacte et on calcule φ . En procédant de cette façon pour les raies de chaque spectrogramme, on trouve le tableau 1, qui donne pour chaque spectrogramme de la figure 5, les valeurs numériques de A et φ , avec l'indication de H correspondant au maximum des raies, avec l'indication de V_{μ} et de la température T . Ici on doit remarquer, que la température réelle de la feuille est de quelques dizaines de degrés plus haute que celle indiquée par le thermo-couple, puisque celui-ci refroidit le point où il est appliqué. La dernière colonne donne les ions correspondants. On remarque, qu'on a quelquefois deux possibilités d'interprétation pour les valeurs élevées de A .

On voit d'après la figure 5, que les raies dues aux ions complexes ou aux ions du métal de la feuille-électrode sont faibles par rapport à la raie Na. Néanmoins, leur existence ne présente pas de doute, car elles apparaissent régulièrement, si l'intensité d'émission totale est suffisante.

2. Valeur expérimentale de φ et K, influence de la température et du potentiel accélérateur. --- Dans les spectrogrammes il y a des raies appartenant aux ions connus; par exemple dans le cas de NaCl on ne peut pas se tromper sur la raie Na^+ , elle est toujours la plus forte. Dans l'équation (7) on connaît alors H, K, A et on obtient pour V' une valeur différente de V_a . Cette différence entre V_a et V' peut être facilement mesurée expérimentalement, indépendamment de la constante K de l'appareil.

Supposons en première approximation, que φ ne dépend pas de V_a .

En relevant des spectrogrammes de la même source pour différents potentiels, on obtient dans les spectres un décalage de la raie considérée. La figure 6 nous donne un exemple, extrait de l'expérience fait avec Cu + NaCl pour la détermination de φ en fonction du potentiel appliqué V_a . Prenons la raie 1 et 2 de la figure 6. Les valeurs de H correspondant aux maxima des raies sont : $H_1 = 2\,340$ gauss et $H_2 = 2\,740$ gauss. Les valeurs de V_a sont : $V_1 = 30,0$ volts et $V_2 = 40,0$ volts. Ecrivons pour chaque raie l'équation (7), on obtient :

$$H_1 = K\sqrt{(V_1 - \varphi)\text{Na}} \quad (7')$$

$$H_2 = K\sqrt{(V_2 - \varphi)\text{Na}} \quad (7'')$$

On tire d'ici :

$$\varphi = \left[V_2 - V_1 \left(\frac{H_2}{H_1} \right)^2 \right] : \left[1 - \left(\frac{H_2}{H_1} \right)^2 \right] \quad (9)$$

valeur indépendante de la constante de l'appareil. En posant

les valeurs numériques de V_1 , V_2 , H_1 et H_2 on trouve :

$$\varphi = + 3,1 \text{ volts.}$$

On peut maintenant calculer K en revenant par exemple à l'équation (7'), où on prend pour φ la valeur déterminée. On trouve $K = 96,2$. Par des calculs analogues dans différents spectrogrammes on a trouvé pour φ des valeurs de 5 volts environ et pour K des valeurs différentes de 1 à 2 o/o de la valeur théorique $K = 96,3$.

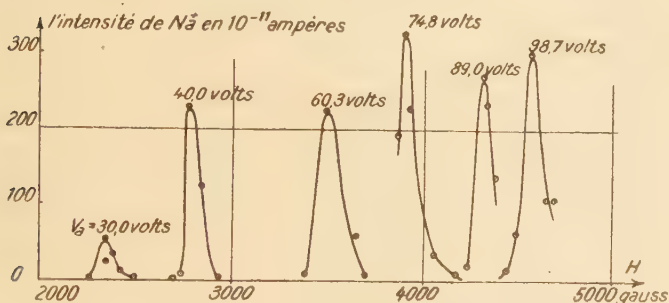


Fig. 6. — Déplacement de la raie Na^+ en fonction de V_a .

Revenons maintenant à la figure 6. Pour étudier la variation de φ en fonction de V_a on s'est servie de la raie Na émise par une feuille Cu + NaCl. On a élevé la température de façon à obtenir une émission totale de 6×10^{-7} ampères. L'intensité de la raie Na était alors de 2 à 3×10^{-9} ampères. On l'a suivie sur les deux branches de la courbe d'hystérésis pour pouvoir déterminer très exactement le champ magnétique correspondant aux maxima de la raie pour différentes valeurs de V_a . La région des H de 5 000 à 8 760 et retour à 5 000 gauss était parcourue à $T = 600^\circ \text{ K.}$, avec une émission totale nulle, pour ne pas être gêné par l'abaissement de l'émission totale avec le temps. De cette façon on a pu effectuer ces mesures à une température sensiblement constante et égale à $T = 1200^\circ$ environ. En posant les valeurs de

$K = 96,3$ et $A = 23$ dans la formule (7) on trouve avec les H correspondants aux maxima de la raie Na les valeurs de φ en fonction de potentiel accélérateur appliqué V_a . C'est représenté sur la figure 7. Sur l'axe des abscisses on a porté le potentiel accélérateur V_a et sur l'axe des ordonnées la

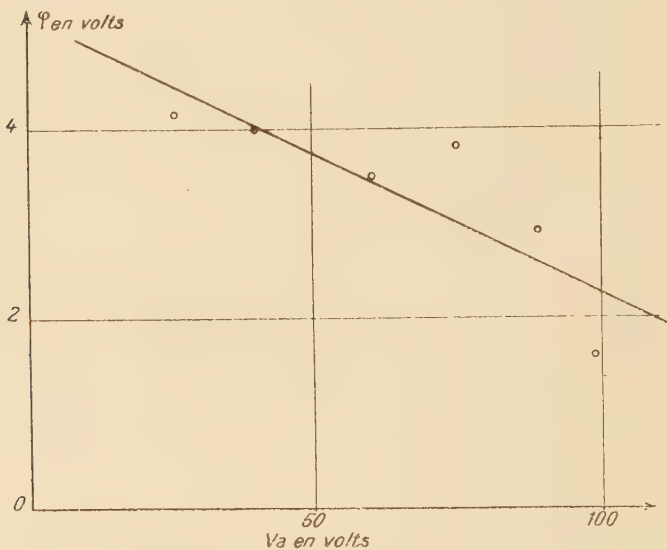


Fig. 7. — φ en fonction de V_a .

valeur de φ en volts. On voit, que ces valeurs sont situées aux erreurs d'observation près (voir plus loin) sur une droite. Cette droite coupe l'axe de φ à $\varphi = 5$ volts et l'axe de V_a à $V_a = 180$ volts environ.

Une autre expérience faite avec $Ag + NaCl$ a donné pour φ sensiblement les mêmes valeurs. On a dans ce cas aussi suivi la raie Na.

Inversement, si on prend pour φ les valeurs correspondantes d'après la figure 7, on tire de l'équation (7) six valeurs de K , connaissant φ , A , V_a et H . On obtient ainsi :

V_a	H	K
30,0	2 340	96,4
40,0	2 740	95,2
60,3	3 480	96,2
74,8	3 890	94,5
89,0	4 300	96,5
98,7	4 550	96,6

La valeur moyenne de K est $K = 95,9$. On a donc de nouveau obtenu expérimentalement :

$$K = 95,9 \pm 1,4.$$

Résultat, que nous avons déjà trouvé plus haut. Cet accord avec la valeur théorique $K = 96,3$ confirme les calculs de M. Mūrāwkin ⁽¹⁾ sur le rayon le plus probable r dans la disposition particulière des fentes. On a donc employé toujours dans les calculs la valeur théorique $K = 96,3$. On peut ici remarquer, qu'on peut étalonner l'électroaimant en se servant de la raie Na en opérant de la façon indiquée, si on prend pour φ une valeur approximative résultant de la figure 7.

Pour étudier l'influence de la température sur φ , on a fait l'expérience suivant :

Ayant obtenu le maximum de la raie Na, on laisse le champ magnétique constant et on baisse la température T. L'intensité de la raie diminue, mais celle-ci ne se déplace pas. Si on élève ensuite T jusqu'à sa valeur initiale, l'intensité de la raie croît et revient à la même valeur. En comparant la variation de l'intensité de la raie en fonction de la température avec la variation de l'intensité d'émission totale, on aperçoit une analogie très nette entre les deux courbes, qui représentent ces variations. On peut donc conclure, que φ est indépendant de la température.

(1) *Loc. cit.*

3. Diffusion des ions positifs à travers le métal. — Dans le présent travail on n'a pas fait des expériences spéciales pour étudier la diffusion des ions positifs des sels à travers le métal à haute température. Mais on peut constater, que l'intensité du courant d'émission totale croît avec le temps, si on laisse la température constante, au commencement des expériences, ensuite elle décroît toujours avec le temps. Elle atteint son maximum après 10 minutes environ à $T = 1\,100^{\circ}\text{K}$ environ. Cette variation avec le temps à T constante, indique que les particules chargées positivement ont à

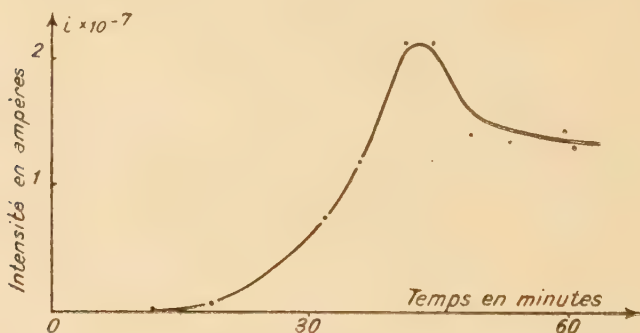


Fig. 8. — L'émission positive totale en fonction du temps à une température constante.

franchir un obstacle, qui n'est autre que le réseau métallique de la feuille. L'épaisseur de la feuille est 0 mm. 05. Le temps, pendant lequel l'émission totale atteint son maximum à une température constante, doit croître, quand l'épaisseur croît. Pour la comparaison la figure 8⁽¹⁾, reproduit l'intensité de courant d'émission totale d'un tube en cuivre rempli avec du sel, à une température probablement voisine de $T = 1\,100^{\circ}\text{K}$. L'épaisseur de la paroi était 0 mm. 23. On voit, qu'on atteint le maximum après 45 minutes, temps quatre fois plus long. On pourrait conclure, qu'à une tempé-

(¹) T. PECZALSKI et J. CICHOCKI, *C. R.*, *loc. cit.*

TABLEAU 2. — *Les résultats.*

Métal de la feuille	Sel	Ions positifs	Remarques
Cu	LiCl	Li, Li ² , CuLi, Cu ² Li, Cu ² Li ² ou Cu ² Na	On a constaté dans ces cas irrégulièrement les ions : H, H ² , O, H ² O, O ² , Cu, Cu ² , Pt, PtCu et PtCu ² . L'oxygène subsiste toujours.
	NaCl	Na, Na ² , CuNa, CuNa ² ; Cu ² Na, Cu ² Na ² , PtNa	
	KCl	K, K ² , CuK	
	MgCl ²	Mg, Mg ² , CuMg, CuMg ² , Cu ² Mg, Cu ² Mg ² , PtMg	
	CuCl ² BaCl ² SrCl ²		Intensité totale trop faible
	NiCl ² AlCl ³	Na, Cu, Pt et Cu + Na, Pt + Na	Les sels contiennent des traces de Na
			Cuivre chimiquement pur, intensité totale trop faible
Ag		Na, Cu + Na, Pt + Na, Pt	Cuivre ordinaire
Ag	NaCl	Na, Na ² , AgNa, AgNa ²	On a constaté irrégulièrement : H ₂ O, O ² , Ag, Ag ² , Pt
	KCl	K, K ² , AgK, AgK ²	
Au	NaCl	Na, Na ² , Au, AuNa ou Pt, PtNa	Difficile de distinguer entre Au = 197 et P = 195,2
Al	NaCl		Intensité totale trop faible, l'électrode fond au voisinage du point de fusion de Al (930°K), deux essais.

rature constante, le temps après lequel on atteint le maximum d'émission est approximativement proportionnel à l'épaisseur de la paroi métallique à franchir. Ceci n'est applicable que pour des températures inférieures au point de fusion du métal.

Pour avoir une émission totale de l'ordre de grandeur de 10^{-7} ampères, on doit progressivement élever la température. On pourrait expliquer ceci de la façon suivante : après un certain temps, lorsque le sel émettant les ions s'est évaporé, il ne reste que les ions contenus dans le réseau métallique de la feuille. L'émission s'abaisse avec le temps et il faut élever la température, pour permettre aux ions d'arriver en nombre suffisant à la surface émettant.

Pendant les expériences on a quelquefois observé, que la feuille métallique devient dure et fragile, ce phénomène doit être attribué à la cémentation, en accord avec les expériences de M. Peczalski ⁽¹⁾.

L'influence du temps et de la température sur l'émission totale et la cémentation ne peuvent être expliquées que par une diffusion des ions des sels à travers le métal à haute température.

4. Les résultats de l'analyse par le spectrographe de masse.

— On a rassemblé dans le tableau 2, les résultats obtenus avec le cuivre en présence des sels LiCl , NaCl , KCl , MgCl_2 , Cu^2Cl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 , NiCl_2 et AlCl_3 ; avec l'argent en présence des sels NaCl et KCl ; avec l'or et l'aluminium en présence de NaCl .

5. L'erreur d'observation et le pouvoir séparateur du spectrographe de masse. — On interprète les spectrogrammes à l'aide de l'équation

$$H = K\sqrt{(V_a - \varphi)A}. \quad (7)$$

(1) *Loc. cit.*

Si on suppose $K = \text{constante} = 96,3$, l'erreur d'observation commise sur φ sera $\Delta\varphi$, et dépend de l'erreur d'observation ΔV_a commise sur V_a et de ΔH commise sur H . Le potentiel V_a est déterminé à 1 0/0 près, dans le cas ordinaire $V_a = 40$ volts nous avons $\Delta V_a = 0,4$ volts. L'erreur commise sur l'intensité du courant d'excitation de l'électroaimant est égale à 0,1 ampère en moyenne. A cette valeur correspond d'après la courbe d'étalonnage (fig. 3) une erreur $\Delta H = 50$ gauss en moyenne.

De (7) on calcule φ :

$$\varphi = V_a - \frac{H^2}{K^2 \cdot A}.$$

Introduisons les erreurs Δ dans cette équation et calculons $\Delta\varphi$ en fonction de ΔV_a et ΔH .

On obtient :

$$\varphi + \Delta\varphi = V_a - \frac{H^2}{K^2 \cdot A} + \Delta V_a - \frac{2\Delta H}{K^2} \cdot \frac{H}{A} - \frac{\Delta^2 H}{K^2 A}$$

ou :

$$|\Delta\varphi| = |\Delta V_a| + \frac{2|\Delta H|}{K^2} \cdot \frac{H}{A} + \frac{\Delta^2 H}{K^2 A}.$$

Le terme $\frac{\Delta^2 H}{K^2 A}$ est négligeable, en exprimant H en gauss on trouve, qu'il est égal à 0,026 volts pour $A = 1$; $\frac{2\Delta H}{K^2}$ est égal à 0,01 volts.

On peut donc écrire la dernière équation :

$$\Delta\varphi = \Delta V_a + 0,01 \cdot \frac{H}{A}.$$

On voit, que $\Delta\varphi$ croît avec H et diminue avec A . Si on compare les écarts des points observés de la droite tracée $\varphi = f(V_a)$ (fig. 7), on vérifie facilement d'après cette équation, qu'ils sont de l'ordre de l'erreur d'observation.

Le pouvoir séparateur du spectrographe de masse est d'après Dempster ⁽¹⁾ :

$$s = \frac{dm}{m} = \frac{dA}{A} = \frac{2dr}{r}.$$

Si nous prenons pour r le rayon le plus probable $r = 1 \text{ cm. } 5$ et pour $2dr$ la largeur de la fente $d_1 = 0 \text{ cm. } 1$, on obtient $s = \frac{1}{15} = 6,7 \text{ o/o}$.

Si nous considérons $r = \text{const.}$ et si nous calculons s à partir de (7) comme $s = \frac{dA}{A}$, nous obtenons :

$$H^2 = K^2 \cdot V' \cdot A,$$

ou en introduisant $\Delta V'$ et ΔH :

$$\begin{aligned} H^2 + 2H\Delta H + \Delta^2 H \\ = K^2 \cdot V' \cdot A + K^2 \cdot A \cdot \Delta V' + K^2 \cdot V' \cdot \Delta A + K^2 \cdot \Delta V' \cdot \Delta A \end{aligned}$$

on obtient d'ici :

$$K^2 \cdot \Delta A (V' + \Delta V') = 2H\Delta H + \Delta^2 H + K^2 A \cdot \Delta V'$$

ou :

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{2 \cdot H \cdot \Delta H}{K^2 \cdot (V' + \Delta V') A} + \frac{\Delta V'}{V' + \Delta V'} + \frac{\Delta^2 H}{K^2 (V' + \Delta V')}.$$

On peut négliger le dernier terme et remplacer $V' + \Delta V'$ par V' . On obtient alors :

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{2\Delta H}{H} + \frac{\Delta V'}{V'} = s,$$

équation qui nous donne le pouvoir séparateur s en fonction de H et de V' . L'erreur sur la détermination de V' est égale à $\Delta\varphi$. On peut aisément vérifier, que dans les conditions normales de H et V on obtient d'après la dernière équation pour le pouvoir séparateur en moyenne 7 o/o . On doit remarquer,

(1) A. J. DEMPSTER, *Phys. Rev.*, 11, 316, 1918.

qu'on peut augmenter le pouvoir séparateur s en diminuant ΔH et $\Delta V'$.

IV

Discussion des résultats obtenus et conclusions.

Les résultats obtenus sont les suivants :

1^o Diffusion des ions métalliques des sels à travers les métaux à haute température ;

2^o Apparition d'ions complexes à côté des ions ordinaires des métaux. Les ions complexes, constatés pour la première fois dans ces conditions, sont des combinaisons du métal des sels avec le métal de la feuille ;

3^o Les ions émis subissent une perte d'énergie, elle est évaluée par la différence entre le potentiel accélérateur appliqué V_a et le potentiel effectif V' ;

4^o Cette différence φ est indépendante de la température ;

5^o φ dépend du potentiel accélérateur appliqué.

1. La diffusion des ions à travers le métal. — En ce qui concerne la diffusion des ions positifs des sels à travers les métaux à haute température, on pourrait objecter, que les ions émis peuvent ne pas passer par le métal.

A l'hypothèse de la diffusion on pourrait opposer à cause de la construction de la feuille (fig. 2) l'hypothèse, que le sel, placé à l'intérieur de la feuille, se déverse sur les parties (d) et (e) de la feuille, quand la température d'expérience est supérieure à la température de fusion du sel. On aurait ainsi directement en face de la fente d_1 le sel émettant les ions. Mais la couche mince de sel devenu liquide adhère probablement à l'intérieur de la feuille comme un liquide entre deux plateaux très rapprochés. On constate d'ailleurs l'apparition

des ions même au-dessous du point de fusion du sel. Cette hypothèse doit donc être rejetée.

Une autre hypothèse, qu'on pourrait opposer, serait d'attribuer les ions émis aux vapeurs du sel. Mais ces vapeurs ne peuvent pas arriver directement sur la surface de la feuille vis-à-vis de la fente, parce que l'espace libre entre l'électrode et la paroi est de l'ordre de 1 mm., tandis que le libre parcours dans le gaz est environ 100 fois plus grand à la pression régnante pendant l'expérience. Les vapeurs se fixent donc sur la paroi froide. Si c'étaient les vapeurs du sel, l'émission totale ne devrait pas croître avec le temps à température constante comme l'indique la figure 8. L'influence du temps sur l'intensité du courant d'émission totale et le phénomène de cémentation de la feuille métallique constatés quelquefois au cours des expériences, montrent, que le sel agit à l'intérieur du réseau métallique de la feuille. Les spectrogrammes ne donnent pas de raies qu'on pourrait interpréter comme des ions des sels (molécule du sel) ou des ions Cl.

On doit donc conclure, que ce sont les ions du métal du sel, qui agissent à l'intérieur du réseau métallique de la feuille et qu'il y a donc une diffusion de ces ions à travers le réseau métallique de la feuille. En plus, il est connu ⁽¹⁾, que les sels émettent des ions positifs à haute température, cette émission est déjà bien marquée à $T = 700^{\circ} \text{K}$.

2. Les ions complexes. — L'existence des ions complexes dans l'émission des métaux n'avait pas été signalée au moment, où nous avons entrepris le présent travail. Peut-être, parce qu'on n'a pas opéré avec des métaux en présence des composés alcalins ou alcalino-terreux. Depuis, Le Roy L. Barnes ⁽²⁾ a trouvé un ion complexe NbO, dans le cas de

⁽¹⁾ G. C. SCHMIDT. *Ann. der Phys.*, **82**, 664, 1927.

⁽²⁾ L. R. BARNES. *Phys Rev.*, **42**, 487, 1932.

Nb chimiquement pur. On doit remarquer, qu'il travaille avec un dispositif amplificateur de sensibilité 10^{-16} ampères. Mes expériences faites avec du métal chimiquement pur (sans présence des sels) ont donné des résultats négatifs, parce que l'intensité d'émission totale était trop faible, pour qu'on puisse enregistrer des raies avec le dispositif amplificateur de sensibilité $2,7 \times 10^{-11}$ ampères. L'intensité des raies est généralement 10^4 fois plus petite que l'intensité du courant d'émission totale, c'est-à-dire que lorsque celle-ci est inférieure à 10^{-8} ampères, la sensibilité du dispositif amplificateur est insuffisante. C'est aussi à cause de la faible intensité totale, que les expériences faites avec le cuivre en présence des sels CaCl_2 , SrCl_2 et BaCl_2 ont donné un résultat négatif. Dans ces cas on n'a enregistré ni les ions Cu, ni les ions Pt, qui sont pourtant presque toujours enregistrés en présence des sels alcalins et alcalino-terreux.

Le mélange de Kunsman ⁽¹⁾, mélange d'oxydes de métaux avec une petite quantité (0,5 à 1 0/0) d'alcalins ou alcalino-terreux, qui est d'après Kunsman à haute température une très bonne source d'émission d'ions positifs, a été analysée sans succès à l'aide d'un spectrographe de masse par Murawkin ⁽²⁾, qui a constaté une émission totale trop faible; pour pouvoir enregistrer des raies. En parlant des expériences de M. Murawkin, qui a analysé l'émission des verres sur une électrode de support en platine, on doit remarquer, qu'il est très probable, que les raies correspondantes à $A = 220, 218, 227, 239, 210$, auxquelles l'auteur attribue une certaine probabilité de représenter l'élément encore inconnu, Ecacesium avec $A = 220$, appartiennent aux ions complexes du platine avec les alcalins ou alcalino-terreux, car dans les verres étudiés il y a les éléments Na, K, Mg, Ca.

(1) C. H. KUNSMAN. *Phys. Rev.*, **25**, 892, 1925.

(2) *Loc. cit.*

Dans le cas des spectrogrammes faits avec les métaux en présence de sels l'intensité des raies correspondant aux ions complexes et aux ions de la feuille métallique est faible par rapport à l'intensité de la raie due à l'ion du métal du sel. Son intensité est environ 100 fois plus grande que celle des autres raies. L'irrégularité d'apparition des ions complexes et des ions de la feuille métallique est due à leur faible intensité. On peut même dépasser ces faibles raies, si on varie le champ magnétique H par intervalles de 100 gauss. Pour obtenir des spectrogrammes complets, on devrait changer H par des intervalles plus petits, ce qui prolongerait le temps de prise d'un spectrogramme, qu'on ne peut prolonger pratiquement au-dessus de deux heures. Mais en général, si on considère les spectrogrammes, où les raies correspondant aux ions complexes apparaissent régulièrement — si on change l'intensité du champ magnétique par petites quantités —, on doit conclure, que leur existence est certaine.

Les ions du métal de la feuille, de l'électrode Pt et les ions complexes n'apparaissent qu'en présence d'une forte raie de l'ion du sel.

On pourrait donc faire l'hypothèse — de mécanisme de l'émission et de formation des ions complexes — suivante :

Les ions du sel diffusent à travers le réseau métallique de la feuille et arrivent à la surface émettante face à la fente d_1 , Ici ils sont émis sous la forme de gros ions instables — l'ion Na par exemple serait entouré d'un certain nombre des atomes du métal de la feuille ou Pt — et après un certain temps, il se formerait un ion moins complexe.

D'après l'intensité relative des raies l'ion Na aurait une probabilité 100 fois plus grande de partir seul que de partir comme un ion complexe moins compliqué $\text{Na} + \text{métal de la feuille ou Pt}$. Enfin il pourrait intervenir le phénomène d'échange, c'est-à-dire, que l'ion Na prendrait un électron d'un atome ou d'une molécule de métal de la feuille ou Pt et

on observe alors les ions du métal de la feuille ou Pt. Cette probabilité de transtormation serait d'après l'intensité de ces raies égale à celle de la formation des ions complexes.

Hypothèse-conclusion : Les ions du métal de sel après leur diffusion à travers le réseau métallique de la feuille sont émis sous la forme des gros ions, qui sont instables. Après un certain temps de ces gros ions se détachent des ions plus simples, tous les ions observés. Les probabilités de la formation des ions observés à partir des gros ions émis premièrement seraient proportionnelles aux intensités des raies correspondantes.

3. La perte d'énergie des ions émis. — Comme nous avons vu plus haut (partie III, 2), on constate que les ions émis ont une énergie plus faible que celle qui résulterait du potentiel V_a appliqué. Le potentiel effectif V' est égal à $V_a - \varphi$, ou φ multiplié par la charge de l'ion représente la valeur de la perte d'énergie. Les valeurs de φ sont de 3 à 8 volts environ.

Si on considère les spectrogrammes de Murawkin ⁽¹⁾, qui définit ses raies à partir des ions étalons, comme Na et K, on peut déduire d'un de ces exemples numériques une perte d'énergie de même ordre de grandeur que dans mes expériences.

Il trouve pour les ions étalons dans l'exemple cité les valeurs brutes suivantes :

$$A \text{ observé} = 17,6 \text{ pour l'ion Na (23)}$$

$$A \text{ observé} = 34 \text{ pour l'ion K (39)}$$

Pour le calcul des raies il fait coïncider les valeurs des A observés avec les valeurs théoriques — pour les étalons — et il déplace ainsi les raies observées et trouve les valeurs

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

théoriques correspondantes. Il emploie un potentiel accélérateur fixe $V_a = 41$ volts environ. Si on introduit le potentiel effectif $V' = V_a - \varphi$, on obtient pour le :

$$\text{Na (23)} : H = K \cdot \sqrt{41 \times 17,6} = K\sqrt{(41 - \varphi)23}$$

$$\text{K (39)} : H = K \cdot \sqrt{41 \times 34} = K\sqrt{(41 - \varphi)39}$$

On tire de ces équations φ et on obtient pour le :

$$\text{Na} : \varphi = + 9,6 \text{ volts}$$

$$\text{K} : \varphi = + 5,3 \text{ volts.}$$

Ce sont des valeurs approximatives, mais on voit, qu'elles sont de même ordre de grandeur que celles trouvées dans mes expériences. Cependant, l'auteur n'attire pas l'attention sur cette correction considérable.

La perte d'énergie des ions après leur émission pourrait s'expliquer, si les ions avaient à franchir un obstacle, s'ils devaient traverser par exemple une couche gazeuse, où ils perdraient une partie de leur énergie par des chocs non élastiques avec des molécules du gaz. Kennard ⁽¹⁾ a étudié la perte d'énergie (retardation) et la neutralisation des ions Cs et Na, quand ils traversent les gaz H, He et Ar sous différentes pressions de 10^{-5} à 10^{-2} mm. Hg. Pour les ions Cs accélérés par une différence de potentiel de 90 volts il trouve par exemple dans l'hydrogène une perte de 1,3 volts par collision. Il obtient des résultats semblables pour Na. Il constate cette perte d'énergie d'après le déplacement du maximum de la raie ionique (vers la gauche — champ magnétique plus faible) en fonction de l'accroissement de la pression du gaz, en laissant le potentiel accélérateur V_a constant.

Dans notre cas, la pression régnante est de l'ordre de 10^{-5} mm. Hg. L'ion a à parcourir depuis l'électrode E jusqu'à

(¹) R. B. KENNARD. *Phys. Rev.*, **31**, 423, 1928.

la fente d_1 un chemin de 1 mm. Le libre parcours des molécules du gaz est à cette pression quelques dizaines de centimètres. La probabilité de perte d'énergie par des chocs non élastiques avec des molécules gazeuses est donc très faible.

On pourrait supposer, que les ions ont à franchir la couche de vapeurs métalliques d'une densité élevée au voisinage immédiat de l'électrode Si on effectue le calcul de la probabilité d'un choc dans ce cas, en supposant, que la feuille s'évapore en une heure (c'est fortement exagéré) à la température $T = 1300^\circ \text{K.}$, on trouve une probabilité de 0,05 pour un choc de l'ion avec une molécule des vapeurs. Ceci n'explique pas non plus le phénomène, et d'ailleurs il devrait y avoir une grande différence entre les ions ordinaires et les ions complexes, à cause de leur diamètre. L'hypothèse des gros ions instables, dont nous avons parlé au paragraphe précédent, peut approximativement expliquer la perte d'énergie constatée dans ces expériences.

4. φ est indépendant de la température. — Enfin, contre l'hypothèse de choc non élastique on peut citer le fait, que φ est indépendant de la température (voir plus haut). Si l'ion était obligé de franchir une couche de vapeurs métalliques, sa perte d'énergie augmenterait avec la densité des vapeurs, dépendant de la température. On doit donc écarter l'hypothèse d'un choc non élastique.

5. φ dépend de V_a . — On a constaté (partie III, 2) que φ dépend du potentiel accélérateur appliqué V_a . On l'a démontré pour la raie Na. Pour les raies des ions complexes il est difficile d'effectuer la même expérience à cause de la sensibilité trop faible du dispositif amplificateur, qui devrait être [de 10^{-13} à 10^{-14} ampères] environ 100 fois plus sensible. Faute de résultats précis, je fais l'hypothèse, que φ dépend aussi de V_a pour les autres raies.

Reprenons l'hypothèse des gros ions exposée plus haut

(IV, 2). Les ions émis par le sel pénètrent dans le réseau de la feuille métallique.

Arrivés à la surface émettante de la feuille, face à la fente d_1 , ces ions sont émis sous la forme de gros ions, l'ion du sel transporte un certain nombre des atomes de la feuille ou de l'électrode Pt. Cet ion très lourd est instable et après un certain temps, sa vie moyenne, il part de cet ion lourd un ion simple ou complexe de construction moins compliquée. Ceci explique très bien la perte d'énergie, car l'énergie $e \cdot V_a$ de l'ion au moment d'émission accélère pendant une partie de la trajectoire $E-d_1$ non seulement la masse de l'ion observé, mais encore une masse additionnelle d'atomes adhérents. Pour expliquer la décroissance de φ quand V_a augmente, on pourrait conclure, que le potentiel appliqué V_a ait une influence sur la vie moyenne du gros ion émis, c'est-à-dire, que la partie du chemin $E-d_1$ parcouru par le gros ion diminue, quand le potentiel V_a augmente.

V

Résumé final.

1° On a décrit un spectographe de masse avec un dispositif amplificateur. On a décrit un procédé expérimental de définir la constante de l'appareil;

2° On a fait des analyses de l'émission des feuilles métalliques remplies avec des sels;

3° On a constaté, que les ions émis sont des ions monovalents du métal des sels ou du métal de la feuille-électrode;

4° On a trouvé des ions complexes, constatés pour la première fois, qui sont des combinaisons du métal de sel avec le métal de la feuille-électrode;

5° On a trouvé, que les ions émis subissent une perte d'énergie, qui se manifeste par un déplacement des raies vers les valeurs plus petites de champ magnétique ;

6° On a constaté dans le cas particulier de la forte raie Na que cette perte d'énergie ne dépend pas de la température, mais qu'elle dépend du potentiel accélérateur appliqué ;

7° On discute les résultats obtenus et on arrive à la conclusion, qu'on ne peut pas expliquer cette perte d'énergie par des chocs non élastiques ;

8° On introduit l'hypothèse d'émission des gros ions, qui sont instables et on arrive à expliquer de cette façon les résultats obtenus.

Ce travail a été exécuté au laboratoire de Chimie-Physique. C'est pour moi un agréable devoir d'exprimer ma profonde reconnaissance à son directeur, M. Jean Perrin. Je tiens à remercier M. Pierre Auger, assistant, qui s'est spécialement intéressé à ce travail, en me procurant les instruments et les matériaux nécessaires, et discutant aimablement les résultats. Je prie M. Peczalski, directeur du laboratoire de physique à Poznań, à qui est dû l'initiative de ces expériences, de trouver ici mes remerciements pour ses conseils. Je suis obligé à M. le directeur S. Michalski, du ministère de l'Instruction publique à Varsovie, qui m'a rendu possible mon séjour à Paris en m'accordant une subvention.

Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie-Physique.

Paris, le 14 janvier 1933.

PUBLICATIONS PRÉCÉDENTES
EN RAPPORT AVEC LE MÊME SUJET

1. *Conductibilité des sels pulvérisés*. J. CICHOCKI, *C. R.*, **187** (1928), p. 287.
 2. *Conductibilité électrique des vapeurs de chlorure de potassium*. T. PECZALSKI et J. CICHOCKI, *C. R.*, **187** (1928), p. 534.
 3. *Emission thermo-ionique de tubes de cuivre remplis des sels*. T. PECZALSKI et J. CICHOCKI, *C. R.*, **188** (1929), p. 699.
 4. *Diffusion d'ions des sels dans l'aluminium*. J. CICHOCKI, *C. R.*, **191** (1930), p. 841.
 5. *Diffusion des ions positifs des sels à travers le cuivre à haute température. Analyse des ions émis à l'aide d'un spectrographe de masse*. J. CICHOCKI, *Journal de Physique et Le Radium*, t. III (1932), p. 478-485.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Etude des alliages au moyen des rayons X

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 2 Février 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

